



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑧⑦ **EP 0 779 881 B 1**

⑩ **DE 695 03 644 T 2**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/5833
C 01 B 21/064

②① Deutsches Aktenzeichen:	695 03 644.0
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/GB95/02022
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	95 929 962.9
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 96/07623
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	25. 8. 95
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	14. 3. 96
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	25. 6. 97
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	22. 7. 98
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	10. 12. 98

③⑩ Unionspriorität:
94032296 07. 09. 94 RU

⑦③ Patentinhaber:
British Technology Group Ltd., London, GB

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,
81541 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

⑦② Erfinder:
RUSANOVA, Lydia Nikolaevna, Obninsk, 249020,
RU; ROMASHIN, Alexander Gavrilovia, Obninsk,
249020, RU; GORCHAKOVA, Lydia Ivanovna,
Obninsk, 249020, RU; KULIKOVA, Galina Ivanovna,
Obninsk, 249020, RU; ALEXEEV, Michael Kirillovia,
Obninsk, 249020, RU

⑤④ **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN GEGENSTÄNDEN AUS BORNITRID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 03 644 T 2

DE 695 03 644 T 2

15.07.99

EP 0 779 881

95 929 962.9

BTG International Ltd.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Keramik-Gegenständen, insbesondere aus Bornitrid (BN), und erstreckt sich auf die so hergestellten Gegenstände. Bornitrid-Gegenstände werden in der Elektronik-, Elektro-, Radio-, Metall-, Atom- und Raketenindustrie als dielektrische elektrische Isolationskomponenten für hohe Temperaturen, Schmelztiegel, Schiffchen für die Glassynthese und zum Schmelzen von Metall-Legierungen, zum Einkristallwachstum, als Verdampfungskessel, verschiedene Vorrichtungen zum Schmelzen und Gießen von Metallen und Legierungen, für feuerfeste keramische Materialien und Strukturteile für Gasturbinen verwendet.

Drei Haupttrouten zum Verfestigen von Bornitrid werden zur Zeit durchgeführt: Pyrolyse, Heißverpressen und Reaktionssintern von kaltverpreßten Rohlingen.

Pyrolytisches Bornitrid, das durch Dampfabscheidung von Borhalogeniden erhalten worden ist, besitzt eine hohe Reinheit und Dichte und ist oft von höchster Qualität, wobei die Festigkeit beibehalten und tatsächlich ständig erhöht wird, wenn es von 20°C auf 1400°C und darüber erhitzt wird. Pyrolyse ist jedoch ein kompliziertes und energieaufwendiges Verfahren, umfassend teure Manipulationen, um schädliche Abgase herauszufiltern. Außerdem beträgt die maximale praktische Dichte von Gegenständen aus pyrolytischem Bornitrid, die erreicht werden kann, etwa 5 mm.

Heißverpressen - das Verfahren des gleichzeitigen Formens und Sinterns in Graphitpreßformen bei 1800-2200°C - ist ein billigeres Verfahren zur Herstellung von Bornitrid-Gegenständen. Diese zeigen eine hohe Dichte und Festigkeit, aber enthalten 10 bis 15 % einer leicht schmelzenden Phase von Borsäureanhydrid und verlieren im wesentlichen ihre gesamte Strukturfestigkeit bei Temperaturen über 1000°C. Darüberhinaus können heißverpreßte Bornitrid-Materialien auch stark anisotrope Eigenschaften besitzen, obwohl weniger als pyrolytische Materialien.

Es wäre deutlich erwünscht, ein Bornitrid-Material zu entwickeln mit der Festigkeit bei hohen Temperaturen von pyrolytischem Bornitrid, während die Vorteile des heißverpreßten Bornitrids, d.h. die Billigkeit, geringen Verunreinigung und Herstellbarkeit dicker Proben, beibehalten blieben.

Das bekannte Verfahren des Sinterns von kaltgepreßten Rohlingen aus Bornitrid, d.h. durch zunächst Formen und dann Brennen als getrennte Operationen, ist ein Schritt in diese

Richtung. Das erhaltene Material zeigt eine beträchtliche Porosität (bis zu 40 %) und eine Festigkeit von nicht mehr als 10-20 MPa, was offensichtlich für einen ganzen Bereich von Anwendungen unzureichend ist.

So haben Rusanova und Gorchakova (Soviet Powder Metallurgy 1989, 28(2) 108) festgestellt, daß das Problem des Sinterns von Bornitrid direkt mit seiner Struktur zusammen hängt. Bornitrid hat ein Grundstrukturelement in Form von flachen Schichten von hexonalen Ringen, wobei B- und N-Atome, die starke und überwiegend kovalente Bindungen haben, abwechseln; der Zusammenhalt zwischen diesen Schichten tritt hauptsächlich als Ergebnis von schwachen intermolekularen Wechselwirkungen auf. Die Schichten sind übereinander gestapelt unter Bildung von flachen dünnen Platten von bis zu 50 nm Dicke mit rechten Winkeln. In einer solchen Struktur ist nur eine unvollständige Verbindung der Teilchen an den Kristallflächen möglich, und eine Verbindung in einem Winkel zu dem Sechseck tritt in der Praxis nicht auf.

Die Herstellung eines selbst gebundenen Keramikproduktes wurde möglich als Ergebnis der Entwicklung von Synthesemethoden von Bornitrid mit turbostratischer Struktur, wie z.B. in der US-PS 3 241 919 angegeben. Turbostratisches Bornitrid besitzt eine halb-amorphe Struktur, in der Gruppen von etwa parallelen Schichten statistisch verschoben oder bezogen auf die Normale verdreht sind. Die oben erwähnten Forscher haben auch festgestellt, daß das Vorliegen von Packungsdefekten beim Stapeln dieser Schichten hervorgerufen wird durch das Vorhandensein von Sauerstoff zwischen den Schichten. Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung in der Technologie von Formkörpern durch Extrusionskompaktierung von Pulver, da der aus Pulver gepreßte Körper nach der Explosion den gesamten Sauerstoff und daher seine gesamte Fähigkeit zum Sintern beibehält, was auf die folgende Weise gezeigt wird: Der in turbostratischem Bornitrid-Pulver chemisch an das Bor gebundene Sauerstoff führt zu einem Mangel an Stickstoff, und wenn die Temperatur ausreichend erhöht wird, um die B-O-Bindungen zu zerreißen, tritt der Sauerstoff aus der Struktur aus, wobei unkompensierte Bindungen verbleiben, mit deren Hilfe Bor-zu-Bor-„Verbindungen“ der hexagonalen Schichten auftreten. Ausgehend von diesem Einblick in den Mechanismus von Sinterkörpern, die aus turbostratischen Pulvern gepreßt sind, entwickelten Rusanova und Gorchakova (a.a.O.) ein Verfahren zum Reaktionssintern, d.h. der Technologie, die der vorliegenden Erfindung am nächsten liegt und die wie folgt abläuft.

Ein turbostratisches Bornitrid-Pulver wird mit 10-50 Massen-% amorphem Bor vorge-mischt. Das Verpressen wird unter einem Druck von 1-2 t/cm² durchgeführt. Das gepreßte Pulver wird bei 1400-1800°C unter Stickstoff gebrannt während einer Zeit, die erforderlich ist, um die Reaktion der Nitrid-Bildung in der gesamten Masse des Gegenstandes vollständig ablaufen zu

lassen (USSR Inventor's Certificate Nr. 635074 vom 7. August 1978). Das Verfahren ist wirksam zur Herstellung von feuerfesten Gegenständen.

Probleme mit diesem Verfahren umfassen die Schwierigkeit, das Bor bei dickwandigen Gegenständen vollständig zu nitrieren;

die Schwierigkeit, das Borsäureanhydrid, das beim Sintern eines turbostratischen Bornitrid/Bor-Gemisches, enthaltend Sauerstoff in der Struktur des Bornitrids, entstanden ist, zu entfernen und

die Anfangsspannungen, die durch die Nitridbildung einer großen Mengen von amorphem Bor gebildet werden, das ungleichmäßig in der Matrix von turbostratischem Bornitrid verteilt ist, erhöhen das Volumen um einen Faktor von 2-3. Die Anwendung dieses Verfahrens ist so auf die Herstellung von Gegenständen begrenzt, die nur bestimmte Größen aufweisen, und es ist ungeeignet zur Herstellung von Gegenständen mit mehr als 1 Masse-% B_2O_3 und mit einer Wandstärke von mehr als 5-7 mm.

Die UK-Anmeldung GB-2 187 477-A beschreibt ein heißgepreßtes keramisches Sinterprodukt mit einer Wandstärke von 5 mm aus Bornitrid, Titandiborid und Aluminiumnitrid.

Kaltgeformtes (sauerstoffhaltiges) turbostratisches Bornitrid, das bei 1800-2000°C gesintert worden ist, um den Sauerstoff auszutreiben und ein so reines geordnetes hexagonales Bornitrid wie möglich zu erhalten, besitzt eine vernünftige Festigkeit (etwa die Hälfte derjenigen von pyrolytischem Bornitrid), die es bei 0-1400°C beibehält, wobei heißgepreßtes Bornitrid bei allen Temperaturen über 500°C deutlich ausgeformt wird.

Die Erfindung zieht in Betracht, daß, um das Verfahren des Sinterns von Bornitrid zu aktivieren, fein dispergierte Metallpulver zu dem BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur zugesetzt werden.

Gemäß der Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bornitrid-Gegenstandes aus einem Gemisch aus mesographitischem Bornitrid-Pulver und einem anderen Reaktionssintermittel als elementarem Borpulver das Formen des Gemisches zu der Form des Gegenstandes, Kompaktieren des geformten Gemisches unter Druck und Reaktionssintern des kompaktierten Gemisches unter Vakuum oder in einer inerten oder einer Stickstoffatmosphäre, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das mesographitische Bornitrid 5 bis 10 Massen-% chemisch gebundenen Sauerstoff enthält, und daß das Reaktionssintermittel mindestens stöchiometrisch äquivalent ist dem chemisch gebundenen Sauerstoff und chemisch mit dem verfügbaren B, N und/oder O unter den Sinterbedingungen reagieren kann, unter Bildung von nur feuerfesten Verbindungen und zulässigerweise einem kleinen Anteil flüchtiger Produkte. Es ist zu bemerken, daß „mesographitisch“ einen Zwischenbereich zwischen der vollständig fehlgeordneten turbostrati-

schen Struktur von BN und der vollständig geordneten graphitischen Struktur von BN darstellt. Das Metall sollte so ausgewählt sein, daß, nachdem es mit dem Brenngasmedium und der Matrix von BN in Wechselwirkung getreten ist, feuerfeste Nitride, Oxide und Boride entstehen, Produkte mit einem höheren molaren Volumen als dasjenige der zu dem Gemisch zugesetzten Komponenten, und sie sollten so sein, daß die Reaktion von einer nachweisbaren exothermen Wirkung begleitet wird. Unter Berücksichtigung der Volumenzunahme und der thermischen Wirkungen der Reaktion können Materialien mit zufriedenstellender struktureller Festigkeit unter verhältnismäßig milden Brennbedingungen erhalten werden, d.h. bei Temperaturen bis zu 1800°C und Stickstoffdrücken von nicht mehr als 0,06 MPa. Die Menge der zu dem Gemisch zugesetzten Metallpulver kann 5-50 Massen-% betragen. Ihre spezifische Oberfläche ist vorzugsweise nicht kleiner als 10 m²/g. Diese können Aluminium-, Titan- oder Siliciumpulver oder Gemische davon sein, die gegebenenfalls auch Bor umfassen, oder Verbindungen, die im Verlauf des Brennens diese Metalle ergeben. Das Verfahren des Reaktionssinterns kann angewandt werden, um eine Anzahl verschiedener Materialien zu erhalten von hoch reinem Bornitrid, wenn Bor das zugesetzte Metall ist, zu Verbundmaterialien mit komplexer Struktur, enthaltend bis zu fünf unterschiedliche Verbindungen. So umfaßt ebenfalls nach der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bornitrid-Gegenstandes aus einem Gemisch aus mesographitischem Bornitrid-Pulver und elementarem Borpulver das Formen des Gemisches zu der Form des Gegenstandes, Kompaktieren des geformten Gemisches unter Druck und Reaktionssintern des kompaktierten Gemisches unter Vakuum oder in einer Stickstoffatmosphäre, wobei das mesographitische Bornitrid 5 bis 10 Massen-% chemisch gebundenen Sauerstoff enthält, umfassend ferner die Stufe des Imprägnierens des erhaltenen Gegenstandes mit einer Organosilicium-Verbindung, die selbst flüssig ist, oder die in Form einer Lösung (vorzugsweise sauerstofffrei) vorliegt, wobei die Organosilicium-Verbindung ein Molekulargewicht von nicht mehr als 1000 hat, und Wärmebehandeln des imprägnierten Gegenstandes bei 600-1700°C unter Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre. Das Kompaktieren kann hydrodynamisch erfolgen. Um eine komplexe Form, wie einen Tiegel, herzustellen, wäre eine hydrodynamische Kompaktierung bevorzugt, z.B. unter 50-300 MPa, z.B. durch eine Explosions-Schockwelle in einer hydraulischen Flüssigkeit, die das geformte Gemisch umgibt, aber um einen flachen Gegenstand herzustellen wäre eine statische Kompaktierung geeignet. Ebenfalls nach der Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bornitrid-Gegenstandes aus einem Gemisch aus mesographitischem Bornitrid-Pulver und elementarem Borpulver das Formen des Gemisches zu der Form des Gegenstandes, hydrodynamisches Kompaktieren des geformten Gemisches durch eine Explosions-Schockwelle in einer hydraulischen Flüssigkeit, die das geformte Gemisch umgibt, und Reaktionssintern des kompaktierten Gemisches unter Vakuum

oder in Stickstoffatmosphäre, wobei das mesographitische Bornitrid 5 bis 10 Massen-% chemisch gebundenen Sauerstoff enthält und das elementare Bor mindestens stöchiometrisch äquivalent ist dem chemisch gebundenen Sauerstoff.

Ein unterscheidendes Merkmal des Reaktionssinterns von Bornitrid nach der Erfindung liegt darin, daß die Matrix von BN mit fehlgeordneter Struktur aktiv ist und die Eigenschaften des erhaltenen Keramikkörpers weniger auf der Wechselwirkung zwischen dem zugesetzten Metall und dem Brenngasmedium beruhen als die Definition des Reaktionssinterns nahelegen würde, sondern mehr auf den Strukturänderungen in der Matrix des BN beruhen, begleitet von der Entfernung von Sauerstoff und folglich der Reaktion von BN mit den Metalladditiven, was zur Bildung von Oxiden, Boriden, Oxynitriden und anderen Verbindungen führt. So werden die Zusammensetzung und die Eigenschaften des keramischend Endproduktes entscheidend beeinflusst durch die Art der Ausgangs-BN-Pulverstruktur und die Menge an Sauerstoff, die es enthält, und auch durch die Menge an zugesetzten Metallpulvern, das Gasmedium und die Brenntemperatur.

Nach der allgemeinsten Formulierung der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Bornitrid-Gegenstandes aus einem Gemisch aus mesographitischem Bornitrid-Pulver und elementarem Borpulver das Formen des Gemisches zu der Form des Gegenstandes, Kompaktieren des geformten Gemisches unter Druck und Reaktionssintern des kompaktierten Gemisches unter Vakuum oder Stickstoffatmosphäre, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das mesographitische Bornitrid 5-10 Massen-% chemisch gebundenen Sauerstoff enthält und das elementare Bor mindestens stöchiometrisch äquivalent ist dem chemisch gebundenen Sauerstoff. Das elementare Bor kann amorph oder kristallin sein, und liegt vorzugsweise in Form von Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens $10 \text{ m}^2/\text{g}$ vor, und kann 5-8 Massen-% des Gemisches ausmachen.

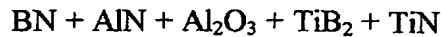
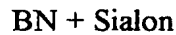
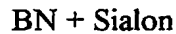
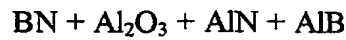
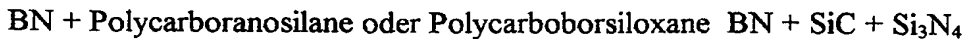
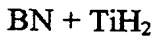
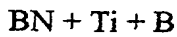
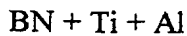
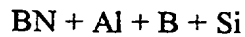
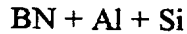
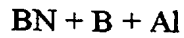
Das Ausgangs-Bornitrid ist in jedem Falle vorzugsweise turbostratisch, das vor dem Vermischen mit dem elementaren Bor und anderen Reaktionssintermittel bis zum Gleichgewicht (z.B. 1 h oder mehr) auf eine Temperatur von $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ erhitzt worden ist, vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre oder Vakuum, wodurch der Sauerstoffgehalt von vorzugsweise $\sim 15\%$ auf $5\text{-}10\%$ verringert worden ist, wodurch das Bornitrid teilweise von einer turbostratischen zu einer mesographitischen Struktur umgewandelt worden ist. Seine spezifische Oberfläche ist vorzugsweise mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Bornitrid ist vorzugsweise gewaschen (z.B. in Wasser oder Alkohol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel), um Borsäureanhydrid B_2O_3 auf einen Gehalt von vorzugsweise $1,5$ Massen-% oder weniger zu verringern vor dem Vermischen mit Bor.

Die Erfindung beruht allgemein auf dem Prinzip des Reaktionssinterns in einer aktiven Matrix, d.h. einer chemischen Wechselwirkung der Matrix mit einem Reaktionssintermittel, z.B. Sintern des BN/B-Systems (wie oben angegeben). Andere Beispiele würden die BN/Al (und BN/Al/Si)-Systeme umfassen. Unter Erhitzen läuft die Reaktion zwischen chemisch gebundenem Sauerstoff von BN und (in diesem Beispiel) Aluminium sowie zwischen Stickstoff und Aluminium ab, und in dem langen Verlauf wird ein feuerfester keramischer Verbundkörper mit BN/Al₂O₃/AlN gebildet.

Für jeden speziellen vorgesehenen Anwendungszweck des erhaltenen Keramikkörpers können der Sauerstoffgehalt in dem BN-Pulver und die Zugabemenge des Reaktionssintermittels eingestellt werden, und durch Durchführung des Brennens im Vakuum, unter Inertgas oder Stickstoff in getrennten Stufen ist es möglich, Verbundmaterialien mit der erforderlichen Zusammensetzung zu erhalten, die hexagonales Bornitrid als Hauptkomponente enthalten und möglicherweise Nitride, Oxide, Boride, Oxynitride und einige komplexere Phasen (wie Sialon und Mullit) in verschiedenen Anteilen als Zusätze.

Gemäß der Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Gegenständen aus Bornitrid ein halb-trockenes Formen des Gemisches aus sauerstoffhaltigen BN-Pulvern, die aktiv sind zum Sintern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mit dem Ziel, ein wirksames Nieder-Temperatursintern von großen komplizierten Formen ohne Anwendung von niedrig siedenden Additiven zu erreichen, um isotrope Eigenschaften und stabile physikalisch-technische Charakteristika bei hohen Temperaturen aufrecht zu erhalten, BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur mit chemisch gebundenem Sauerstoff (enthaltend bis zu 10 Gew.-% strukturell gebundenen Sauerstoff) bei Temperaturen von 1300-1500°C in inerter Atmosphäre wärmebehandelt, dann in Wasser oder einem niederen Alkohol gewaschen und mit einem Reaktionssintermittel vermischt wird, wobei das zuletzt genannte in Form von chemischen Elementen und/oder Verbindungen vorliegt, die durch chemische Wechselwirkung mit dem Sauerstoff aus dem BN und den Bedingungen des Sinterns unter Stickstoff, Inertgas oder Vakuum feuerfeste Verbindungen, ausgewählt aus Nitriden, Oxiden, Boriden, bilden können. Das Reaktionssintermittel ist ein feinteiliges Pulver, entweder aus metallischem Bor, wie erwähnt, oder aus anderen Rohmaterialien, wie Aluminium, Silicium, Titan oder einem Gemisch solcher Pulver, pulverförmigen Hydriden der oben erwähnten Metalle oder ihren organischen Verbindungen. Beispiele für diese Rohmaterialien sind:

Rohmaterial:	Zusammensetzung des hergestellten Keramikkörpers:
BN + B	BN
BN + Al	BN + Al ₂ O ₃ + AlN + 9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃
BN + Ti	BN + TiB ₂ + TiB + TiN



Das Reaktionssintern wird vorzugsweise unter Stickstoff durchgeführt, der mindestens gelegentlich 0,03 MPa übersteigt (vorzugsweise 0,2 MPa übersteigt), gegebenenfalls durch Druckrückführung, um zu ermöglichen, daß abwechselnd gasförmige Produkte (hauptsächlich B_2O_3) entweichen und Stickstoff in das kompaktierte Gemisch eindringt.

Ebenfalls nach der Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines Keramik-Gegenstandes das Imprägnieren eines porösen Keramik-Gegenstandes mit einer Organosiliciumverbindung, die flüssig ist oder in Form einer (vorzugsweise sauerstoff-freien) Lösung vorliegt und die ein Molekulargewicht aufweist, das 1000 nicht übersteigt, und Wärmebehandeln des imprägnierten Gegenstandes bei 600-1700°C unter Vakuum oder in inerter Atmosphäre.

Entsprechend einem weiteren Merkmal der Erfindung wird nach dem Reaktionssintern ein weiterer (gegebenenfalls wiederholter) Schritt durchgeführt, umfassend das Packen des reaktionsgesinterten Gegenstandes in ein teilchenförmiges (vorzugsweise feuerfestes) Medium, das in der Lage ist, flüchtige Oxide, die beim Erhitzen des Gegenstandes gebildet werden, zu absorbieren, wobei das teilchenförmige Medium ein Reduktionsmittel oder einen Vorläufer davon umfaßt, und Erhitzen auf mindestens 1400°C. Das Reduktionsmittel kann SiC oder eine andere feuerfeste sauerstoff-freie siliciumhaltige Verbindung sein, wobei die zuletzt genannte vorzugsweise nichts außer Si, C, N und H enthält, und das teilchenförmige Medium („Eingrabbmehl“) auch ein feuerfestes Material, vorzugsweise BN, enthalten kann. Dieses nimmt restliches B_2O_3 , das von dem Gegenstand entwickelt wird, auf.

Entsprechend noch einem weiteren Merkmal der Erfindung kann nach dem Reaktionssintern und unabhängig davon, ob die „Eingrabbmehl“-Stufe angewandt wird, eine Stufe des Einweichens, Infiltrierens oder sonstigen Imprägnierens des bei dem Verfahren erhaltenen Gegenstandes mit einer Organosiliciumverbindung durchgeführt werden, die selbst flüssig ist oder in Form einer Lösung (vorzugsweise sauerstoff-frei) vorliegt, wobei die Organosiliciumverbindung ein Molekulargewicht von nicht mehr als 1000 hat, und Wärmebehandeln des imprägnierten Gegenstandes

bei 600-1700°C unter Vakuum oder in inerter Atmosphäre. Die Organosiliciumverbindung ergibt bei der Pyrolyse bei 1000-1200°C vorzugsweise einen anorganischen Rückstand von mindestens 70 Massen-% und kann ein Oligomethylhydridsilan umfassen oder nicht; es kann ein Gemisch von in situ copolymerisierbaren Oligosilanen verwendet werden, deren Molekulargewicht vorzugsweise 800 nicht übersteigt, um die Viskosität niedrig zu halten.

Die Erfindung erstreckt sich auf keramische Gegenstände, die wie oben angegeben hergestellt worden sind, wie Isolierscheiben, Tiegel und thermische, elektrische oder strukturelle Komponenten, die ohne Schwierigkeit 20 mm oder dicker sein können.

Die Erfindung kann mit vernünftig billigen Rohmaterialien durchgeführt werden unter Anwendung üblicher Vorrichtungen und ohne bei überhohen Temperaturen arbeiten zu müssen.

Die Erfindung wird nun durch Beispiele beschrieben.

Ausführungsform 1

Bornitrid-Pulver wird synthetisiert aus Borstickstoff und sauerstoffhaltigen Verbindungen, nach dem in der US-PS 3 241 919 angegebenen Verfahren, unter Verwendung von Harnstoff und Borsäure in einer Ammoniakatmosphäre in einem Ofen mit vermindertem Druck während 30 h und besitzt eine fehlgeordnete turbostratische Struktur und einen Gehalt an chemisch gebundenem Sauerstoff, der um 15 Massen-% höher ist, wenn die Struktur stärker fehlgeordnet ist (nicht gezählt den als B_2O_3 vorhandenen Sauerstoff, der später durch Alkohole oder andere geeignete Lösungsmittel entfernt wird). Dieses Pulver wird gesammelt und in einer inerten Atmosphäre bei 1300-1500°C wärmebehandelt während einer ausreichenden Zeit, bis keine weitere Änderung der Struktur bei der gewählten Temperatur auftritt, um eine teilweise Graphitisierung der Struktur, d.h. eine Veränderung von der turbostratischen zur mesographitischen Struktur, zu erreichen, wobei der Sauerstoffgehalt auf 5-10 Massen-% niedrig gehalten wird. Diese Strukturänderung ist kontinuierlich, wobei die „mesographitische“ Struktur ein semi-amorpher Zwischenzustand zwischen turbostratischen und streng hexagonalen Strukturen ist. Dann wird das Pulver mit Wasser oder technisch reinem Alkohol gewaschen, um nicht kombiniertes B_2O_3 auf unter 1,5 Massen-% zu entfernen. Dieses Waschen kann nicht früher durchgeführt werden, da das Bornitrid vor der Wärmebehandlung sehr reaktionsfähig ist und mit dem Waschwasser/Alkohol reagieren würde.

Ein Verfahren zum hydrodynamischen halbtrockenen Formen (z.B. Explosionskompaktieren unter 30-500 MPa) an Metallkernen von einem Gemisch aus 92-95 Massen-% dieses Bornitrids mit fehlgeordneter Struktur und 5-50 % Reaktionssintermittel, umfassend in diesem Beispiel 5-8 Massen-% amorphes Bor, unter Zusatz von etwa 1 oder 2 Gew.-% (trocken) Elastomer, gelöst in Petrolether-Lösungsmittel, folgt. Der geformte Gegenstand wird in einer Stickstoffatmosphäre bei 1400°C oder 1500-1800°C während einer Zeit gebrannt, die erforderlich ist, um das

Bor in der gesamten Masse des Gegenstandes zu nitrieren und zum Bilden von B_2O_3 und vollständigem Verdampfen davon.

Die Menge an Additiv, in diesem Falle Bor, die in das Gemisch eingebracht wird, ist festgelegt in Übereinstimmung mit dem Sauerstoffgehalt des BN-Pulvers. Je höher der Sauerstoffgehalt des BN-Pulvers ist, umso größer ist die Menge an Bor, das zu dem Gemisch zugesetzt werden sollte, da ein Teil des Bors zur Bildung von Borsäureanhydrid führt und nur der restliche Anteil mit der Matrix und/oder Gas reagiert, d.h. nitriert wird, unter Bildung von BN und Kompaktieren des Keramikmaterials.

Der Zusatz von 5-8 Massen-% amorphem Bor ermöglicht es, ein vollständiges Nitrieren durch die gesamte Masse von dickwandigen Gegenständen zu erreichen, den Gehalt an B_2O_3 auf 0,2 Massen-% oder weniger herunter zu bringen, die Entwicklung von Spannungen zu vermeiden und auch die Produktionskosten zu verringern. Weniger Bor kann annehmbar sein, wenn die mechanische Festigkeit kein Schlüsselcharakteristikum ist, wie in großen Gegenständen, wie Schmelzriegeln, elektrischen Isolatoren und Behältern. In jedem Falle muß das Bor jedoch mindestens gleich sein der Menge an chemisch gebundenem Sauerstoff in dem Bornitrid, mit dem es vermicht wird.

Eine geringere Festigkeit als Ergebnis der Verwendung von weniger Bor kann in hohem Maße kompensiert werden durch entsprechende Auswahl des Formverfahrens und der Parameter zur Erzeugung einer höheren Dichte. Obwohl isostatisches Pressen angewandt werden kann, wird durch hydrodynamisches Pressen durch seine gleichmäßige gesamte Kompression von sogar einem großen kompliziert geformten Gegenstand mit Arbeitsflüssigkeiten eine höhere Dichte und eine höhere Gleichförmigkeit der Dichte der Formkörper erreicht und das Auftreten von internen Spannungen verhütet. Der hydrodynamische Druck wird im Bereich von 50-300 MPa gewählt, abhängig von der Größe der Belastung, und um eine Packungsdichte der Teilchen sicherzustellen, die am besten geeignet ist für das anschließendes Diffusionsverfahren während des Reaktionssinterns.

Das Reaktionssintern wird in einer Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von bis zu 1,0 MPa und mit einer Endtemperatur von 1500-1800°C durchgeführt. Da die gesamte durch die Nitrierungsreaktion entwickelte Wärme gering ist, wenn der Borgehalt so niedrig liegt wie 5-8 %, kann diese Hitze nicht angewandt werden, um das Sintern voranzutreiben, und daher kann die untere Grenze der Ofentemperatur zum Sintern nicht unter 1500°C liegen. Das ermöglicht jedoch eine kürzere Sinterzeit. Eine Erhöhung des Stickstoffdrucks in der Arbeitskammer des Ofens auf 0,03 MPa und darüber intensiviert das Sinterverfahren und erleichtert das Nitrieren von Bor in der gesamten Masse des Gegenstandes, und mit einem Druck von 0,2 MPa hängt die Geschwindigkeit

des Nitrierens praktisch nicht mehr von der Wanddicke des Gegenstandes ab. Da ein solcher Druck die Entwicklung von B_2O_3 aus der Dicke des Körpers verlangsamen könnte, kann der Druck von Zeit zu Zeit auf Null verringert werden, z.B. in einem zweistündigen Druck/Evakuier-Zyklus.

Beispiel 1 der Ausführungsform 1

Um einen großen dickwandigen Gegenstand mit Wänden bis zu 50 mm Dicke, z.B. eine Isolierscheibe, herzustellen, wird ein Gemisch aus 95 Massen-% gewaschenem Bornitrid-Pulver und 5 Massen-% elementarem amorphem (oder kristallinem) Borpulver mit mehr als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt und mit einer kleinen Menge Bindemittel, das eine 2 %-ige Lösung von Elastomer in Petroleum-Lösungsmittel ist, vermischt. Das Bornitrid-Pulver ist vorher hergestellt und 1 h wie oben beschrieben auf 1500°C erhitzt worden. Es besitzt jetzt eine mesographitische Struktur, und der Sauerstoffgehalt darin beträgt 6-7 Massen-%, d.h. weniger als mit dem gesamten elementaren Bor reagieren kann. Das hergestellte Gemisch wird um die Seiten eines Pulvermetallkerns herum gepackt und eine elastische Hülle darübergezogen, so daß das Gemisch in der Form einer Isolierscheibe gehalten wird. Die Form der Kerns bestimmt die innere Form des Gegenstandes; um die gewünschten Parameter des Gegenstandes zu erhalten, kann auf der Außenseite eine zusätzliche gelochte Packung angebracht werden.

Der gesamte Aufbau (Kern, Pulvergemisch und elastische Hülle) wird dann in die Kammer einer hydrodynamischen Vorrichtung, die mit Arbeitsflüssigkeit (in diesem Falle Wasser) gefüllt ist, eingebracht, wo der Gegenstand mit einer Explosionskraft von 300 MPa kompaktiert wird.

Der geformte Gegenstand wird aus der Hülle entnommen und bei 100°C getrocknet, um das Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel für den Kautschuk zu entfernen. Dann wird der Gegenstand in gemahlenes Bornitrid-Pulver zum Reaktionssintern eingebettet. (Dieses restliche BN-Pulver versintert nicht mit dem geformten Gegenstand, da es keine Verunreinigungen oder Mittel enthält, die ein Sintern beschleunigen würden. Andere Pulver könnten theoretisch verwendet werden, aber es hat sich bisher keines als so geeignet erwiesen wie BN, wobei zu berücksichtigen ist, daß das ausgewählte Pulver Sauerstoff abfangen muß.) Das Reaktionssintern wird durchgeführt durch Brennen in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa mit einer Endtemperatur von 1600°C , die 10 h aufrechterhalten wird.

Der erhaltene Gegenstand besitzt eine Porosität von 30 % und einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{12} \Omega\cdot\text{m}$, der Gehalt an B_2O_3 in dem Material übersteigt 0,5 Massen-% nicht übersteigt, die Biegefestigkeit beträgt 25-40 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und widersteht wiederholtem zyklischem Erhitzen und Abkühlen innerhalb

eines Temperaturbereichs von 20-2000°C, ohne daß er seine Wirksamkeits-Charakteristika verliert.

Beispiel 2 der Ausführungsform 1

Um einen Gegenstand mit 10 mm dicken Wänden, z.B. einen Tiegel, zu formen, wird ein Gemisch aus 92 Massen-% Bornitrid und 8 Massen-% Bor verwendet. Das Bornitrid-Pulver wird auf 1300°C vorerhitzt, es besitzt eine ausgeprägt turbostratische Struktur, die zu einer mesographitischen neigt, und enthält bis zu 10 Massen-% Sauerstoff. Das Verfahren des Formens und Kompaktierens ist analog dem in Beispiel 1 oben beschriebenen unter einem Druck von 150 MPa in der Kammer der hydrodynamischen Vorrichtung. Das Reaktionssintern wurde auf eine analoge Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, aber unter einem Stickstoffdruck von 0,03 MPa und mit einer Endtemperatur von 1500°C während 10 h.

Der Gesamtgehalt an metallischen Zusätzen in dem erhaltenen keramischen Körper übersteigt nicht 10 Massen-%; der B_2O_3 -Gehalt ist nicht größer als 0,2 Massen-%; die Biegefestigkeit beträgt 30-50 MPa und nimmt zumindest bis 1400°C nicht ab. Der erhaltene Tiegel ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und gegenüber geschmolzenen Metallen oder Glas; seine hohe thermische Leitfähigkeit und seine isotropen Eigenschaften stellen ein schnelles und gleichförmiges Erhitzen in der gesamten Masse des bearbeiteten Körpers sicher. Der Tiegel behält seine Wirksamkeits-Charakteristika, selbst nachdem er 10 Mal verwendet worden ist, um Titan zu schmelzen.

Beispiel 3 der Ausführungsform 1 (BN + Al)

Ein BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 9 Massen-% Sauerstoff, wird mit 30 Massen-% feinkörnigem Aluminiumpulver (3-5 m^2/g) vermischt. Das Gemisch wird durch halbtrockenes Formen zu einer Form eines ausgeschnittenen Ringes für eine horizontale Stahlgießvorrichtung (Durchmesser bis zu 250 mm; Dicke bis zu 25 mm) kompaktiert, dann unter Vakuum auf 1200°C und unter Stickstoffatmosphäre auf 1500°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, Al_2O_3 , AlN, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$. Der BN-Gehalt beträgt etwa 60 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine mechanische Festigkeit von 40-60 MPa, eine hohe thermische Stabilität und eine Beständigkeit gegenüber aggressivem Schmelzen. Er ist geeignet für eine längere Anwendung in einem inerten oder gering oxidierenden Medium.

Beispiel 4 der Ausführungsform 1 (BN + Al)

80 Massen-% BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 5 Massen-% Sauerstoff, werden mit 20 Massen-% feinkörnigem Aluminiumpulver (3-5 m^2/g) vermischt. Das Gemisch wird durch hydrodynamisches Pressen, wie oben beschrieben, zur Form eines elektrisch

isolierenden Einsatzes oder einer Schutzabdeckung geformt. Der Gegenstand wird unter Stickstoffatmosphäre bei 1450°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, AlN, Al₂O₃. Der BN-Gehalt beträgt etwa 70 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine mechanische Festigkeit von 40-80 MPa, einen elektrischen Widerstand von $\sim 10^n \Omega \cdot m$, wobei $n \sim 10$ ist, eine hohe thermische Stabilität und eine Beständigkeit gegenüber Erosion und aggressiven Schmelzen. Er ist geeignet zur Anwendung in einem inerten oder gering oxidierenden Medium mit scharfen Temperaturabfällen und in Kontakt mit Metallschmelzen.

Beispiel 5 der Ausführungsform 1 (BN + Al + B)

70 Massen-% BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 6 Massen-% Sauerstoff, wird mit 25 Massen-% feinkörnigem Aluminiumpulver (3-5 m²/g) und 5 Massen-% feinkörnigem Borpulver (5-10 m²/g) vermischt. Das Gemisch wird durch hydrodynamisches Pressen zu einer Form einer Isolierscheibe, eines Rings oder Kerns kompaktiert. Der Gegenstand wird unter Stickstoffatmosphäre bei 1550°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, AlN, AlB₂, Al₂O₃. Der BN-Gehalt beträgt etwa 70 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine mechanische Festigkeit von 70-80 MPa, einen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{10} \Omega \cdot m$, eine Dichte über 1,7 g/cm³, eine hohe thermische Stabilität und eine Beständigkeit gegenüber Erosion und aggressiven Schmelzen. Er ist geeignet für eine längere Anwendung als Strukturkomponente, z.B. eine Schutzschicht für ein Thermoelement in einem inerten oder gering sauren Medium mit scharfen Temperaturabfällen.

Beispiel 6 der Ausführungsform 1 (BN + Ti)

Ein BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 8 Massen-% Sauerstoff, wird mit 15 Massen-% feinkörnigem Titanpulver (10-15 m²/g) vermischt. Das Gemisch wird durch hydrodynamisches Pressen zur Form eines Schiffchens, Tiegels oder einer Abdampfschale kompaktiert und dann unter Stickstoffatmosphäre bei 1600°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, TiB₂, TiN. Der BN-Gehalt beträgt etwa 80 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine hohe thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber Aluminiumschmelzen. Er ist geeignet für eine längere Anwendung in einer inerten Atmosphäre oder unter Vakuum als Widerstandselement in einem Aluminiumverdampfer.

Beispiel 7 der Ausführungsform 1 (BN + Ti + Al)

Ein BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 8 Massen-% Sauerstoff, wird mit 10 Massen-% feinkörnigem Titanpulver (10-15 m²/g) und 10 Massen-% feinkörnigem Aluminiumpulver (3-5 m²/g) vermischt. Das Gemisch wird durch hydrodynamisches Pressen zu der Form eines Rohrs oder eine Platte kompaktiert und dann unter Stickstoffatmosphäre bei 1550°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, AlN, Al₂O₃, TiN, TiB₂. Der BN-Gehalt beträgt etwa 70 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine hohe thermische Stabilität und mechanische Biegefestigkeit von 20-30 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermisch Schock und Aluminiumschmelzen. Er ist geeignet zur längeren Anwendung unter inerter Atmosphäre oder Vakuum als Schutzhülle für einen Sensor zum Eintauchen in Metallschmelzen für metallurgische Überwachungen.

Beispiel 8 der Ausführungsform 1 (BN + TiH₂)

Ein BN-Pulver mit fehlgeordneter Struktur, enthaltend ~ 8 Massen-% Sauerstoff, wird mit 15 Massen-% feinkörnigem Titanhydridpulver (10-15 m²/g) vermischt. Das Gemisch wird durch hydrodynamisches Pressen zu einer Form eines Schiffchens, Tiegels oder einer Abdampfschale kompaktiert und dann unter Stickstoffatmosphäre bei 1600°C gebrannt.

Die Zusammensetzung des erhaltenen keramischen Gegenstandes beträgt in abnehmender Reihenfolge der Bestandteile: BN, TiB₂, TiN. Der BN-Gehalt beträgt etwa 80 Massen-%. Der Gegenstand besitzt eine hohe thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber geschmolzenem Aluminium. Er ist geeignet zur längeren Anwendung in einer inerten Atmosphäre oder unter Vakuum als Schutzelement in einem Aluminiumverdampfer.

Beispiel 9 der Ausführungsform 1 (BN + Si + Al)

Ein Gemisch aus 4,2 Massen-% Siliciumpulver (3-5 m²/g), 12,5 Massen-% Aluminiumpulver (5-10 m²/g), 82,3 Massen-% turbostratischem Bornitrid-Pulver und 1 Massen-% Kautschukbinder wird zum Formen hergestellt. Das Bornitrid-Pulver ist auf 1500°C vorerhitzt worden und enthält 6-7 Massen-% Sauerstoff. Das hergestellte Gemisch wird in eine Form zum kalten halbtrockenen Formen gepackt und unter einem Druck von 49-98 MPa (0,5-1 t/cm²) in die Form eines 7x7x70 mm Quaders gepreßt.

Der geformte Gegenstand wird aus der Form entnommen und in ein teilchenförmiges Bornitrid-Medium zum Reaktionssintern eingebracht. Das Brennen wird in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa und einer End-Sintertemperatur von 1600°C während 10 h durchgeführt.

Der erhaltene Gegenstand besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{10} \Omega\cdot\text{m}$; das Material ist, wie durch Röntgen-Phasen-für-Phasen-Analyse und chemische Analyse gezeigt, zu 75 % Bornitrid mit hexagonaler Struktur und 20-25 % Sialon; der B_2O_3 -Gehalt in dem Material übersteigt nicht 0,5 Massen-%; seine mechanische Biegefestigkeit beträgt 20-30 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und kann wiederholte thermische Zyklen zwischen 20°C und 2000°C in einem inerten Medium durchlaufen, ohne daß seine Wirkungs-Charakteristika verloren gehen.

Beispiel 10 der Ausführungsform 1 (BN + Si + Al + B)

Ein Gemisch aus 5,5 Massen-% Siliciumpulver ($3\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$), 16,6 Massen-% Aluminiumpulver ($5\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$), 16,6 Massen-% amorphem Borphpulver ($3\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}$), 60,2 Massen-% turbostratischem Bornitrid-Pulver und 1 Massen-% Kautschukbinder wird zum Formen hergestellt. Das Bornitrid-Pulver ist auf 1500°C vorerhitzt worden und enthält 6-7 Massen-% Sauerstoff. Das hergestellte Gemisch wird in eine Form zum kalten halbtrockenen Formen gepackt und unter einem Druck von 49-98 MPa ($0,5\text{-}1 \text{ t}/\text{cm}^2$) in die Form eines $7\times 7\times 70 \text{ mm}$ Quaders gepreßt.

Der geformte Gegenstand wird aus der Form entnommen und in ein teilchenförmiges Bornitrid-Medium zum Reaktionssintern eingebracht. Das Brennen wird in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa und einer End-Sintertemperatur von 1600°C während 10 h durchgeführt.

Der erhaltene Gegenstand besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{10} \Omega\cdot\text{m}$; das Material ist, wie durch Röntgen-Phasen-für-Phasen-Analyse und chemische Analyse gezeigt, zu 70 % Bornitrid mit hexagonaler Struktur und 25-30 % Sialon; der B_2O_3 -Gehalt in dem Material übersteigt nicht 0,5 Massen-%; seine mechanische Biegefestigkeit beträgt 30-45 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und kann wiederholte thermische Zyklen zwischen 20°C und 2000°C in einem inerten Medium durchlaufen, ohne daß seine Wirkungs-Charakteristika verloren gehen.

Beispiel 11 der Ausführungsform 1 (BN + $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdot 2\text{NH}_3$)

85 Teile Bornitrid, das auf 1500°C vorerhitzt worden ist und 6-7 Massen-% Sauerstoff enthält, werden mit 15 Massenteilen Decaborandiamin (Formel: $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\cdot 2\text{NH}_3$, erhalten durch Umsetzung von Decaboran $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ mit Ammoniak ohne zusätzliches Reinigen) in Form einer 5-10 %-igen Acetonitril-Lösung vermischt. Nach 0,5-1 h langem Rühren bei $60\text{-}70^\circ\text{C}$ wird Benzol (die Hälfte des Volumens der Decaborandiamin-Lösung) zu dem Gemisch zugesetzt. Nach 10 min langem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 100°C abdestilliert. Das verbleibende Bornitrid-Pulver mit dem zugesetzten Decaborandiamin wird in einen Tiegel gegeben und in einem elektrischen Vakuumofen unter Argon- oder Heliumatmosphäre auf 700°C erhitzt. Das erhal-

tene Pulver wird in Erdöl mit 1 Massen-% Kautschukbinder vermischt und getrocknet. Das Gemisch wird in eine Form zum kalten halbtrockenen Formen gepackt und unter einem Druck von 49-98 MPa (0,5-1 t/cm²) zu einem 7x7x70 Quader kompaktiert.

Der geformte Gegenstand wird aus der Form entnommen und in ein teilchenförmiges Bornitrid-Medium zum Reaktionssintern eingebracht. Das Brennen wird in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa und einer End-Sintertemperatur von 1600°C während 10 h durchgeführt.

Der erhaltene Gegenstand besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$; das Material ist, wie durch Röntgen-Phasen-für-Phasen-Analyse und chemische Analyse gezeigt, reines Bornitrid mit hexagonaler Struktur; der B₂O₃-Gehalt in dem Material übersteigt nicht 0,5 Massen-%; seine mechanische Biegefestigkeit beträgt 30-40 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und kann wiederholte thermische Zyklen zwischen 20°C und 2000°C in einem inerten Medium durchlaufen, ohne daß seine Wirkungs-Charakteristika verloren gehen.

Beispiel 12 der Ausführungsform 1 (BN + meta-B₁₀C₂H₁₀(CH₂OH)₂)

85 Teile Bornitrid, das auf 1500°C vorerhitzt worden ist und 6-7 Massen-% Sauerstoff enthält, werden mit 15 Massenteilen Metacarborandiol (meta-B₁₀C₂H₁₀(CH₂OH)₂) in Form einer 10 %-igen Benzol-Lösung vermischt. Nach 10 min langem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 100°C abdestilliert. Das verbleibende Bornitrid-Pulver mit dem zugesetzten Metacarborandiol wird in einen Tiegel gegeben und in einem elektrischen Vakuumofen unter Argon- oder Heliumatmosphäre auf 900°C erhitzt. Das erhaltene Pulver wird in Erdöl mit 1 Massen-% Kautschukbinder vermischt und getrocknet. Das hergestellte Gemisch wird in eine Form zum kalten halbtrockenen Formen gepackt und unter einem Druck von 49-98 MPa (0,5-1 t/cm²) zu einem 7x7x70 Quader kompaktiert.

Der geformte Gegenstand wird aus der Form entnommen und in ein teilchenförmiges Bornitrid-Medium zum Reaktionssintern eingebracht. Das Brennen wird in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa und einer End-Sintertemperatur von 1600°C während 10 h durchgeführt.

Der erhaltene Gegenstand besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$; das Material ist, wie durch Röntgen-Phasen-für-Phasen-Analyse und chemische Analyse gezeigt, reines Bornitrid mit hexagonaler Struktur; der B₂O₃-Gehalt in dem Material übersteigt nicht 0,5 Massen-%; seine mechanische Biegefestigkeit beträgt 30-40 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und kann wiederholte thermische Zyklen zwischen 20°C und

2000°C in einem inerten Medium durchlaufen, ohne daß seine Wirkungs-Charakteristika verloren gehen.

Beispiel 13 der Ausführungsform 1 (BN + Polycarboransiloxane)

(Das Wort Polycarboransilan wird so verwendet, daß es Polymere bezeichnet, deren Hauptkette Silanbindungen -Si-NH-Si-NH- abwechselnd mit eingefügten Carboranfragmenten der Formel $-B_{10}C_2H_{10}$ bezeichnet.)

Ein Massenteil Metacarborandiol $B_{10}C_2H_{10}(CH_2OH)_2$ wird in einer 20 %-igen Lösung von 2 Massenteilen Oligomethylhydridsilan (Molekulargewicht etwa 800) in Benzol gelöst, und das Gemisch wird gerührt bis das Gas vollständig entwichen ist. Die erhaltene Lösung von Polycarboransilan wird mit 20 Massenteilen Bornitrid, das auf 1500°C vorehitzt worden ist und 6-7 Massen-% Sauerstoff enthält, vermischt. Nach 10 min langem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 100°C abdestilliert. Das erhaltene Bornitrid-Pulver mit dem zugesetzten Polycarboransilan wird in eine Form zum kalten halbtrockenen Formen gepackt und unter einem Druck von 49-98 MPa (0,5-1 t/cm²) zu einem 7x7x70 Quader kompaktiert.

Der geformte Gegenstand wird aus der Form entnommen und in ein teilchenförmiges Bornitrid-Medium zum Reaktionssintern eingebracht. Das Brennen wird in einem elektrischen Widerstands-Vakuumofen unter Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 0,05 MPa und einer End-Sintertemperatur von 1600°C während 10 h durchgeführt.

Der erhaltene Gegenstand besitzt einen hohen elektrischen Widerstand von $\sim 10^{10} \Omega\cdot m$; das Material ist, wie durch Röntgen-Phasen-für-Phasen-Analyse und chemische Analyse gezeigt, Bornitrid mit hexagonaler Struktur mit bis zu 5 % insgesamt Carbid und Siliciumnitrid; das B_2O_3 in dem Material übersteigt nicht 0,5 Massen-%; seine mechanische Biegefestigkeit beträgt 30-40 MPa. Der Gegenstand ist stabil gegenüber einem thermischen Schock und kann wiederholte thermische Zyklen zwischen 20°C und 2000°C in einem inerten Medium durchlaufen, ohne daß seine Wirkungs-Charakteristika verloren gehen.

Ausführungsform 2

Wie bekannt, und wie in Beispiel 1 der Ausführungsform 1 erwähnt, können Bornitrid-Keramikgegenstände in BN-„Mehl“ zum Brennen eingebettet werden. Ein derartiges Einbetten liefert eine Anzahl technologischer Vorteile. Zunächst stellt die hohe thermische Leitfähigkeit von BN eine gute Wärmeleitung sicher, und daher niedrige Temperaturgradienten in der Masse des Gegenstandes. Zweitens verhütet die starke Absorption von Sauerstoff, Feuchtigkeit und anderen Verunreinigungen in einer handelsüblichen Stickstoffatmosphäre in dem Ofen durch das „Mehl“, daß der keramische Gegenstand selbst oxidiert wird. Gleichzeitig ist es wichtig, daß das „Mehl“ die flüchtigen Elemente, die von dem Gegenstand beim Reaktionssintern freigesetzt werden, ab-

sorbieren kann. Das Brennen verbessert die Festigkeit und Reinheit des Gegenstandes, aber beeinflußt seine Porosität nicht.

Das Verfahren des Bornitrid-Sinterns ist direkt verbunden mit dem Entweichen von restlichem Sauerstoff in Form von B_2O_3 -Dampf aus den Körpern der einzelnen BN-Teilchen auf der Oberfläche und dann der Oberfläche des Gegenstandes. Das Entfernen der Boroxide von den keramischen Gegenständen verläuft ziemlich langsam, besonders im Falle von dickwandigen Gegenständen. Daher ist es sehr wichtig, daß das Eingrab-„Mehl“, in dem die Keramikkörper gesintert werden, die Entfernung des restlichen Sauerstoffs beschleunigen sollte.

Das beim Bornitrid-Sintern verwendete reine BN-„Mehl“ absorbiert B_2O_3 -Dämpfe gut. Die Absorption/Desorption des B_2O_3 in dem Einbett-„Mehl“ ist jedoch ein reversibler Prozeß, und daher führt das „Mehl“ zu einem positiven B_2O_3 -Dampfdruck, der der Entfernung von Boroxid aus den keramischen Gegenständen entgegensteht und sie daher verlangsamen kann. Von diesem Gesichtspunkt aus besteht ein Vorteil in der anschließenden Anwendung eines zweiten Einbett-„Mehls“, das eine reduzierende Atmosphäre bildet, wo B-O-Bindungen durch B-N-Bindungen ersetzt werden, um noch verbleibendes B_2O_3 im Interesse einer hohen Reinheit und hohen Festigkeit zu entfernen.

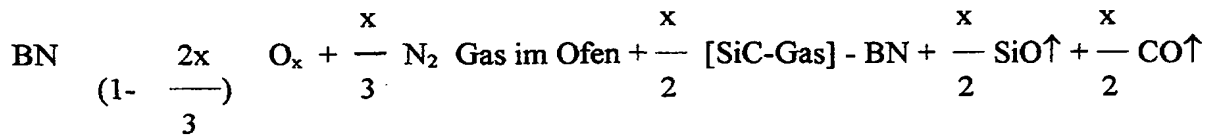
So beschleunigt neben dem Reinigen des vorher durch Reaktionssintern hergestellten Bornitrid-Gegenstandes von Boroxid das anschließend angewandte zweite Einbett-„Mehl“ nach dieser Ausführungsform der Erfindung die Verfestigung wie folgt. Kontakte zwischen den Teilchen sind Punkte einer höheren Konzentration an restlichem Sauerstoff und hier finden in einem höheren Ausmaß B_2O_3 -Reduktionen statt, wobei die härtere B-N-Bindung die B-O-Bindung ersetzt, was ein weiteres Sintern und Verfestigen der Keramikgegenstände begünstigt. Dieses Sintern nimmt so die Form einer Erhöhung der Festigkeit der Haftungsbindung zwischen BN-Teilchen ein, wo sie bereits in Kontakt miteinander stehen, ohne daß das Pulver jedoch verdichtet wird.

Die beiden „Mehl“ können nicht kombiniert werden, da das in der Stufe des ersten „Mehls“ vorhandene elementare Bor mit etwaigen Additiven, die bei dem zweiten „Mehl“ verwendet werden könnten, reagieren würde.

Das Verfahren des weiteren Sinterns in einer reduzierenden Atmosphäre nach dieser Ausführungsform der Erfindung kann in der Praxis durchgeführt werden durch Brennen der in dieses zweite „Mehl“, bestehend aus SiC oder einer anderen feuerfesten sauerstofffreien Siliciumverbindung ROSC, entweder allein oder mit einem anderen teilchenförmigen Medium, eingebetteten Gegenstände. Ein Gemisch aus einem Bornitrid-„Mehl“ und einem ROSC (SiC)-Pulver ist bevorzugt. Dieses Einbettgemisch besitzt eine hohe thermische Leitfähigkeit und gute Gasdurchlässigkeit.

keit und ergibt einen zusätzlichen Schutz der Oberfläche des Gegenstandes gegen die Verunreinigungen in der gasförmigen Atmosphäre des Ofens.

Siliciumcarbid ist ein hochspezifisches Reduktionsmittel, das für diesen Zweck geeignet ist, ebenso wie andere ROSCs zur Anwendung oberhalb von 1400°C (d.h. in dem Bereich der Temperaturstabilität von SiO). Das Reduktionsverfahren kann durch die folgende Gleichung (bei der SiC als Beispiel verwendet wird) zusammengefaßt werden:



[SiC-Gas] bezeichnet in diesem Falle die gasförmige Phase, die gleichförmig ausgebreitet über der SiC-Oberfläche in einer Stickstoffatmosphäre vorhanden ist und die nicht nur SiC-Dampf enthält, sondern auch dessen Dissoziationsprodukte (Si) und die Produkte der Umsetzung mit Stickstoff (C₂N₂, CN ...).

Obwohl SiC das beste ROSC zur Erhöhung der Festigkeit ist, wird eine alternative Version dieses Einbettgemisches erhalten unter Verwendung eines Bornitrid-„Mehls“, das mit Siliciumverbindungen imprägniert ist, die während der Pyrolyse eine Ausbeute an SiC und anderen ROSC von mehr als 10 Massen-% ergeben. Die Verwendung solcher Verbindungen stellt sicher, daß keine lokalisierte Si-Verarmung auftritt. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen hat keine Konsequenz.

Es kann wieder festgestellt werden, daß das Brennen in einem Einbett-„Mehl“, das SiC (ROSC) oder deren Vorläufer enthält, nach diesem Merkmal eine getrennte technologische Operation darstellt, und daß es nicht mit dem Reaktionssintern überlappt werden kann, da, wie oben kurz gesagt, die Si-haltigen Dämpfe in eine Reaktion mit dem unerwünschten Bor der Charge eintreten können und unerwünschte Siliciumboride bilden würden. Siliciumboride führen nicht zu einer Nitrierung unter Sinterbedingungen, und die Festigkeit des Keramikkörpers würde in einem solchen Falle deutlich abnehmen, und seine dielektrischen Eigenschaften würden irreversibel verschlechtern.

Beispiel 1 der Ausführungsform 2

Der nach Beispiel 1 der Ausführungsform 1 hergestellte (einschließlich Reaktionssintern) Gegenstand wird einer Brennstufe unterworfen, während er im SiC-Pulver (5-20 µm Teilchendurchmesser) 2 h bei 1700°C unter Stickstoffatmosphäre eingebettet ist. Der erhaltene Gegenstand besitzt eine Biegefestigkeit bei 20°C von 50-60 MPa und bleibt auf diesem Niveau während der ganzen Zeit bis zu 1500°C. Der B₂O₃-Gehalt beträgt 0,2-0,3 Massen-%. Andere technische

Charakteristika des Gegenstandes, wie der elektrische Widerstand und die Stabilität gegen thermischen Schock, bleiben auf der gleichen Höhe wie zuvor.

Beispiel 2 der Ausführungsform 2

Der nach Beispiel 2 der Ausführungsform 1 hergestellte (einschließlich Reaktionssintern) Gegenstand wird in Bornitrid-„Mehl“, das mit 5 % Oligomethylhydridsilan-Lösung imprägniert ist, 2 h unter Stickstoffatmosphäre bei 1700°C gebrannt. Oligomethylhydridsilan-Lösungen werden weiter bei der Ausführungsform 3 beschrieben, obwohl ein weiter Bereich davon bei dieser Ausführungsform 2 verwendet werden kann.

Der erhaltene Gegenstand besitzt eine Biegefestigkeit von 60-70 MPa. Der B_2O_3 -Gehalt beträgt 0,2-0,3 Massen-%.

Ausführungsform 3

Diese Ausführungsform dient zur Herstellung von keramischen Verbundmaterialien mit einer vollständig dichten Struktur.

Die Plättchenform von Bornitridpulver-Teilchen führt unvermeidlich zu isotropen keramischen Produkten, die daraus hergestellt worden sind, die eine stark poröse Struktur besitzen, selbst wenn sie bei extremen Temperaturen gesintert werden. Die offene Porosität derartiger Materialien kann 35-40 Vol-% betragen, was zu einer verhältnismäßig niedrigen Festigkeit führt.

Einer der wirksamsten Wege zur Verbesserung der Eigenschaften von Sintermaterialien besteht darin, sie mit organoelementaren Verbindungen zu imprägnieren und dann einer Pyrolyse zu unterwerfen, bis geeignete anorganische Reste gebildet worden sind. Ein weiterer Bereich von Imprägnierverbindungen wird konventionell angewandt, abhängig von den Erfordernissen und Zwecken, für die das Material vorgesehen ist, wobei die ausgewählte Verbindung vorzugsweise den höchstmöglichen Anteil an Elementen enthält, die die erforderlichen anorganischen Rückstände bilden, und z.B. eine Organosiliciumverbindung (OSC) sein kann, enthaltend Si-O-Si-, Si-N-Si- und Si-C-Bindungen. Aufgrund des Vorhandenseins dieser Bindungen werden die Verbindungen zu SiO_2 , Si_3N_4 und SiC pyrolysiert, wobei diese Reste zu einer Verfestigung der Sintermaterialien und einem Schutz dieser Materialien gegen eine Oxidation führen.

Es ist zu berücksichtigen, daß trotz einer hohen volumenmäßigen Porosität bei gesinterten BN-Keramikkörpern die Poren klein sind, mit einem typischen „effektiven Radius“ von 1000-1500 Å. Daher ist ein Imprägnieren in voller Tiefe von Proben, die dicker als 10-12 mm sind, mit hochmolekularen OSC-Lösungen (MG = 2000) im Prinzip schwierig. Das Vorhandensein von hochmolekularen Komponenten in der Zusammensetzung der Teere erhöht stark die Viskosität der Lösungen und führt zu einer vorzeitigen Abscheidung und einem ungleichmäßigen Imprägnieren der Gegenstände, wobei niedermolekulare Fragmente durch die Poren des Keramikkörpers in